



#7

Patent  
Attorney's Docket No. 003277-025

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Teuvo MAUNULA ) Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: 09/897,453 ) Examiner: Unassigned  
Filed: July 3, 2001 )  
For: SYSTEM AND METHOD FOR )  
PURIFYING EXHAUST GASES )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

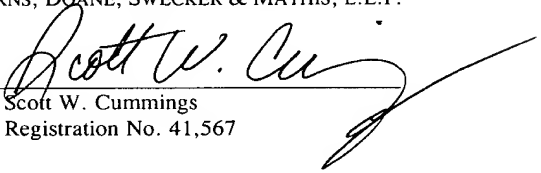
Finnish Patent Application No. 20001608  
Filed: July 5, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 26, 2001

By:   
Scott W. Cummings  
Registration No. 41,567

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 2.7.2001

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Kemira Metalkat Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20001608

Tekemispäivä  
Filing date

05.07.2000

Kansainvälinen luokka  
International class

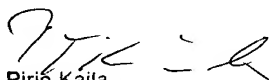
F01N

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttiväätimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi - System och förfarande för rening av avgaser

5 Tämän keksinnön kohteena on järjestelmä ja menetelmä moottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi heterogeenisissä olosuhteissa.

Laihaseosmoottoria ( $\lambda > 1$ , happea ylimäärin) on käytetty alun perin kaikissa ras-  
kaissa ajoneuvoissa (kuorma-autot, veturit, laivat) ja voimalaitoksissa, koska sillä  
voidaan tuottaa liikkumiseen tarvittava energia selvästi suuremmalla hyötysuhteella  
kuin esim. bensiinimoottorilla, joka on ollut pienissä, tehoa vaativissa moottoreissa  
10 paras ratkaisu. Fossiilisten polttoaineiden rajallisuus, CO<sub>2</sub>-päästötavoitteet ja polt-  
toaineiden kohoavat hinnat ovat myös ohjanneet moottorivalmistajien kehitystä.  
Viimeaikoina on tullut markkinoille uusia polttoaineen suoraan ruiskutukseen perus-  
tuvia diesel- ja bensiinimoottorityyppejä, jotka ovat kilpailukykyisiä tehokkuudel-  
taan ja ajo-ominaisuuksiltaan tavanomaisiin stökiometrisissä tai rikkaissa ( $\lambda \leq 1$ ,  
15 happea stökiometrisesti tai alimäärin) palamisolosuhteissa bensiiniä käyttäviin  
henkilöautoihin verrattuna. Perinteisesti dieselmoottoareiden partikkelipäästöt ovat  
olleet korkeammat kuin bensiiniautojen vastaavat päästöt, mutta nykyisten diesela-  
utojen raakaemissiot on saatu moottoriteknisin keinoin jo hyvin alhaisiksi. Uusien  
dieselmoottorien (TDI, HDI) raakaemissiossa on selvästi alhaisemmat hiilivety-  
20 (HC), häkä- (CO) ja NO<sub>x</sub>-pitoisuudet kuin bensiiniautossa. Päästöraajat tiukentuvat  
etukäteen annetun aikataulun mukaan, jossa partikkelien ja NO<sub>x</sub>:n määrät tulee  
puolittaa siirryttäessä nykytasosta vuoteen 2005 mennessä: partikkeliraja 0,025 g/km  
ja NO<sub>x</sub> 0,25 g/km. Ajosykliä painottavat henkilöautoilla kaupunkiajao ja kuorma-  
autoilla maantieajoa johtuen niiden tyypillisestä käytöstä. Linja-autoille on käytetty  
25 myös enemmän kaupunkiajaoa simuloivia ajosyklejä.

Kaasumaiset päästöt (HC, CO) puhdistuvat helposti yli 70 %:n konversiolla hyvä-  
ssä, yleensä Pt:aa tai Pd:a sisältävässä hapetuskatalyytissä, joskin pakokaasujen läm-  
pötila laskee moottorin hyötysuhteen parantuessa. Tästä syystä katalyytit asennetaan  
usein mahdollisimman lähelle moottoria (CC = Closed Coupled) tavanomaisen ko-  
30 rin alle asennuksen sijasta (UF = Under Floor). Lämpötilaero eri asemissa voi olla  
yli 30-50 °C. Henkilöautoissa pakokaasun lämpötila välittömästi dieselmoottorin  
jälkeen on tavallisesti 150-250 °C kaupunki- ja 250-350 °C maantieajossa. Lämpö-  
tila- ja tilasyistä asennetaan joskus pieni nk. starttikatalyytti CC-asemaan ja suurem-  
pi pääkatalyytti UF-asemaan.

- Nykyisissä henkilö- ja kuorma-autokohteissa tarvitaan vähennystä etenkin  $\text{NO}_x$ - ja partikkelipäästöihin, joita on vaikea poistaa tavanomaisilla katalyyteillä. Partikkeleista voidaan hapettaa kaasumaiset adsorboivat hiilivedyt, mutta kiinteät noki ja epäorgaaniset yhdisteet eivät juuri reagoi katalyytissä. 3-toimikatalyytissä HC, CO ja  $\text{NO}_x$  reagoivat yhtä aikaa haitattomiksi yhdisteiksi, mutta sellaisen katalyytin käyttö vaatii stökiometrisiä olosuhteita ja paluuta perinteiseen bensiinimoottoriin. Koska dieselmoottorin toimintaperiaate ja polttoaine poikkeavat bensiinimoottorista, sitä ei voida käyttää jatkuvasti stökiometrisenä tai rikkaalla. Suoraruiskutusta ja ylimäärin happea käyttävien bensiinimoottoreiden yleistyessä bensiini- ja dieselmoottoreiden päästöjen koostumus lähestyy toisiaan. Itseasiassa laihaseosbensiinipakokaasuissa on huomattavasti suuremmat nokipäästöt kuin tavanomaisissa bensiinimoottoreissa. Kuten päästöille myös polttoaineen ja moottorin laadulle tulee tiukentuvia rajoituksia Euroopassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että Euroopassa bensiinin ja dieselin rikkipitoisuusraja on sama 50 ppm vuoden 2005 jälkeen. Muut maat seuraavat säännöksissä hitaammalla aikataululla perässä.

Typen oksidien pelkistymistä katalyytissä on edistetty käyttämällä polttoaine- tai pelkistininjektiota pakoputkistoon tai sylinteriin, mutta selektiivisyys (20-30 %  $\text{NO}_x$ -konversio) ja katalyyttien kestävyys ovat liian huonoja.

- Noen suodattamiseen ja polttamiseen dieselpakokaasuissa on kehitetty erilaisia suodattimia ja vaihtoehtoja niiden regenerointiin: liekkioltimet, sähkölämmitys ja katalyyttiä sisältävät lisäaineet polttoaineen joukossa tai partikkeliloukussa. Partikkeli-erottimet on regeneroitava kertyneistä partikkeleista säännöllisin aikavälein. Noki-partikkelien palaminen termisesti vaatii kuitenkin ilmassa yli 600 °C:n lämpötilan.
- Mahdollisten epäorgaanisten yhdisteiden toivotaan menevän katalyyttijärjestelmän läpi muuttumattomina. Sulfaatit ovat peräisin poltto- ja voiteluaineen rikistä, joka hapettuu  $\text{SO}_2$ :ksi ja  $\text{SO}_3$ :ksi muodostaen sulfaattia katalyyttiin ja partikkeleihin. Sulfaattien muodostusta voidaan alentaa käyttämällä vähärikkistä polttoainetta tai katalyyttiä, joka hapettaa mahdollisimman vähän  $\text{SO}_2$ :a  $\text{SO}_3$ :ksi. Sulfaatit noen pinnalla lisäävät partikkelien massaa myös, koska ne keräävät vettä ja siihen absorboituvia yhdisteitä edelleen pintaansa.

On myös esitetty regeneroitava partikkelisuodatinmenetelmä, mutta siinä on käytettävä kahta rinnakkaista linjastoa ja hyvin monimutkaista ohjausjärjestelmää (EP 0703 352 A3).

- Noen hapetukseen suodattimessa on esitetty menetelmä (CRT = Continuous Regenerated Trap), jossa edessä olevassa Pt-hapetuskatalyytissä muodostuva  $\text{NO}_2$  hapettaa nopea sitä seuraavassa suodattimessa alhaisissa lämpötiloissa (US 4 902 487). Partikkelierottimia käytetään laajasti ja niiden rakennetta ja materiaalia kehitetään
- 5 kestämään vaativia autokohteita. Erotuskyky saattaa olla helposti yli 80-90 %, mutta typen oksidien suhteen ei saada aikaan juuri minkäänlaista vähennystä. Haittana on myös suuret määrät pistävän hajuista  $\text{NO}_2$ :ta, joka on lähellä päästölähdettä terveydelle haitallisempi kuin NO. On esitetty käytettäväksi urea-SCR-katalyyttiä (SCR = Selective Catalytic Reduction) Pt-hapetus-katalyytin ja partikkeliloukun jälkeen
- 10 (Automotive Engineering 25(2000) nr 5 s. 73-77), mutta siinä tapauksessa tarvitaan erillinen, kallis, oman säätöjärjestelmän ja ureasäiliön vaativa laitteisto, jota ei voida käyttää alle 250 °C:ssa.

- Eräässä ratkaisussa on käytetty kahden kennokatalyytin järjestelmää, jossa ensimmäisen katalyytin aukkotiheys on katalyytin aukkojen tukkeentumisen estämiseksi
- 15 pienempi kuin jälkimmäisen katalyytin (EP 0 875 667 A2). Tällaisissa ratkaisussa pyritään pidentämään noen viipymäaikaa olosuhteissa, jossa se voi palaa, mutta arviolta partikkeleista voidaan poistaa alle 50 % ja poistoaste riippuu hyvin paljon virtausmäärästä ja lämpötilasta pelkästään kennoja sisältävässä systeemissä.

- Typen oksidien poistamiseen suoraruiskutusbensini-autokohteisiin (GDI = gasoline direct injection) on esitetty  $\text{NO}_x$ -trap-katalyyttejä, joiden toiminta perustuu siihen, että olosuhteita vaihdellaan suunnitellulla tavalla laihaan ja rikkaan välillä. Tällöin  $\text{NO}_x$ :t voivat adsorboitua erityisesti tähän tarkoitukseen suunniteltuihin yhdisteisiin
- 20 pitempään kestäväan laihaan vaiheen ja pelkistyä typeksi lyhyen rikkaan tai stökiometrisen piikin aikana. Tyypillisesti laihavaiheen pituus on yli 30 kertaa pidempi kuin rikkaan vaiheen pituus. Tällä tavalla on mahdollista saada säästöä polttoaineen
- 25 kulutuksessa seoksen ollessa kuitenkin keskimäärin selvästi laiha ja samaan aikaan typen oksidien päästöistä poistetaan yli 70 % (EP 0 560 991). Tyypillisiä  $\text{NO}_x$ -adsorptioyhdisteitä Pt-katalyytissä ovat esimerkiksi Ba, Sr, K, Na, Li, Cs, La ja Y. Bensiinimoottorilla rikastuksien toteuttaminen onnistuu helposti, haittana on katalyyttien rikinkestävyys ja rikastuksista johtuva polttoaineen kulutuksen nousu. Die-
- 30 selmoottori käy parhaiten selvästi laihaalla polttoaine-ilma-seoksella, mutta on osoitettu moottorikokeissa, että rikastukset ja  $\text{NO}_x$ -trap-katalyytit toimivat myös diesel-pakokaasujen puhdistuksessa (Krämer et al. 1999, seminaarissa "Abgasnachbehandlung von Fahrzeugdieselmotoren", 15.-16.6.1999, Haus der Technik, Aachen).

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan partikkelien ja  $\text{NO}_x$ :n poiston suhteen tehokas ja nykyisiin moottorijärjestelmiin integroitu järjestelmä, jolla etenkin typen oksidien ja partikkelien suhteen saavutetaan korkeat konversiot.

- Keksintö perustuu siihen, että yhdistetään hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorbenttikatalyytti tavalla, jossa olosuhteet ovat otolliset partikkelien ja typen oksidien keräämiseen tai adsorboimiseen ja vaihteittain noki poltetaan ja adsorboitunut typen oksidi pelkistetään sopivissa olosuhteissa, jotka tulevat normaalin ajon seurauksena tai järjestetään tarkoituksella. Hiilivedyt ja häkä hapettuvat tehokkaasti hapetuskatalyytissä.  $\text{NO}_2$ -päästöt pysyvät erittäin alhaisena.
- 10 Keksinnön käyttöalueita ovat diesel-, laihabensiini- ja savukaasusovellutukset liikkuuissa tai stationaarisissa kohteissa. Moottorit voivat olla vapaastihengittäviä tai turboahdettuja ja polttoainesyöttö suoraruiskutteinen sekä diesel- että bensiiniautoissa. Keksinnön mukaisia järjestelmiä voidaan käyttää myös muissa moottoreissa tai polttoaineille, joissa olosuhteet voidaan säädellä jäljempänä kuvatuilla tavoilla.
- 15 Konsepti rakentuu kolmesta toiminnallisesta yksiköstä, jossa ovat mukana yksi tai useampi hapetuskatalyytti, yksi tai useampi partikkelierotin sekä yksi tai useampi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti.

- Keksinnön mukaisesti on näin ollen aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi,
- 20 joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.

- Toiminnalliset yksiköt voivat pakokaasun virtaussuunnassa olla järjestyksessä hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti tai järjestyksessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, partikkelierotin ja hapetuskatalyytti tai järjestyksessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, hapetuskatalyytti ja partikkelierotin.
- 25

Erään keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan, johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.

- 30 Erään toisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanavaan on asennettu  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan, johon hapetuskatalyytti ja partikkelierotin on asennettu.

Keksinnön mukainen järjestelmä voi myös sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukin sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä.

- 5 Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan. Tämä järjestelmä soveltuu erityisesti laihabensiinikohteisiin (GDI). Tämä järjestelmä voi myös sisältää partikkelierottimen ja/tai toisen katalyytin, kuten hapetuskatalyytin tai 3-toimikatalyytin.

- 10 Keksinnön mukaisesti pakokaasun puhdistaminen suoritetaan heterogeenisissä olosuhteissa, jolloin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta. Tällöin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on edullisesti yli 3 ja erityisen edullisesti yli 10. Rikastus- ja laihavaiheet voivat olla eri tilanteissa ja tarkoituksen mukaan kestoaltaan ja seossuhteeltaan erilaisia.

Heterogeenisillä olosuhteilla saavutetaan useita samanaikaisia etuja rikastusvaiheessa, eli nitraattien pelkistys, S-regenerointi ja rikastuksesta aiheutuva lämpötilan nousu auttaa partikkeleiden polttoa ja S-regenerointia.

- 20 Edullinen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca. Mainitut alkuaineet voivat olla oksidi-, sulfaatti-, nitraatti-, aluminaatti- tai metallimuodossa. Edullisesti ne ovat oksidimuodossa.
- 25 Mainittu hapetuskatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina edullisesti platinaa ja/tai palladiumia.

Edullisia tukiaineita hapetuskatalyytissä ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä ovat sellaiset, jotka sisältävät pääosin ainakin yhtä seuraavista oksideista: alumiinioksidi, zeoliitti, alumiinisilikaatti, piidioksidi ja titaanidioksidi.

- 30 Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin edellä kuvatun keksinnön mukaisen järjestelmän läpi.

- Keksinnön mukaisesti on lisäksi aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin hap-  
pea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa  
menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi,  
jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa lai-  
5 ha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

Keksinnön mukaisesti voidaan nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regeneroin-  
tiin käyttää kestoaltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja  
partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

- Keksinnön mukaisesti on vieläpä aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin  
10 happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi,  
jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin  
läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan sää-  
tämällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta,  
jolloin  $\lambda$ - arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.  
15 Tähän menetelmään liittyen moottoriin tai pakoputkistoon voidaan ennen  $\text{NO}_x$ -ad-  
sorptiokatalyyttiä injektoida polttoainetta, jolloin seossuhde saadaan olennaisesti  
stökiometriseksi tai rikkaaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1 tai  
pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin viittaamalla oheisiin kuviin, joista

- 20 kuva 1 esittää erästä keksinnön mukaista järjestelmää,  
kuva 2 esittää erästä toista keksinnön mukaista järjestelmää,  
kuva 3 esittää erästä kolmatta keksinnön mukaista järjestelmää,  
kuva 4 esittää erästä neljättä keksinnön mukaista järjestelmää, ja  
kuvat 5-9 esittävät graafisesti laboratoriokokeista saatuja tuloksia.
- 25 Keksinnön mukaisesti toiminnalliset yksiköt voidaan järjestää kohteen olosuhteiden  
ja konversiovaatimusten mukaan eri järjestykseen. Kuvissa 1-4 on esimerkinomai-  
sesti esitetty joitakin edullisia keksinnön mukaisia järjestelmiä.
- Kuvissa 1-4 A merkitsee ilmaa (air) ja F merkitsee polttoainetta (fuel).
- Kuvassa 1 on esitetty järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa  
30 moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin hapetuskatalyyttiin 3, seuraa-



vaksi partikkeliloukkuun 4 ja viimeiseksi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytistä 5 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6. Tämä järjestelmä on erityisen edullinen noen regeneroinnin kannalta.

- 5 Kuvassa 2 on esitetty eräs toinen järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytiin 5, seuraavaksi partikkeliloukkuun 4 ja viimeiseksi hapetuskatalyytistä 3 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6.

- 10 Kuvassa 3 on esitetty järjestelmä, jossa jokaiselle sylinterille on järjestetty oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti. Koska dieselmoottorilla on vaikea järjestää koko pakokaasuun rikkaita olosuhteita, voidaan uusimmilla moottoriohjausjärjestelmillä käyttää sylinterikohtaista A/F-säätöä ja tehdä rikastukset vaihteittain eri sylintereissä keskenään eri aikaan. 4-sylinterisessä 7, 8, 9, 10 moottorissa on pakoputkistoon asennettu jokaiselta sylinteriltä tulevaan putkistoon oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti 5". Nykyaikaiset säätöjärjestelmät ja moottorit (common rail, turboahdettu) antavat mahdollisuuden säätää  $\lambda$  erikseen jokaisessa sylinterissä. Suurimman osan aikaa kaikissa sylintereissä pakokaasu on laihana keräten typen oksideja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytiin. Aika-ajoin noin 0,5-10 min välein tehdään sylinterikohtainen rikastus ( $\lambda \leq 1$ ), jolla pelkistetään  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä olevat nitraatit typeksi. Rikastusta ei tehdä yhtä aikaa kaikissa sylintereissä. Koska rikastavan sylinterin 7, 11 rinnalla käyvät  
20 sylinterit 8-10 ovat laihalla, on seoksen koostumus yhdyskanavassa 12 kuitenkin sekoittamisen jälkeen laihalla, jossa seoksessa hapetuskatalyytti 3 voi toimia ja partikkeliloukku 4 kerää kiintoainepartikkelit. Noen määrää dieselmoottorin pakokaasussa voidaan hallita huomattavasti paremmin sylinterikohtaisesti verrattuna tapaukseen, jossa koko seos olisi rikastettu. Partikkeliloukku 4 regeneroidaan noesta  $\text{NO}_2$ :lla  
25 antamalla seoksen olla riittävän kauan kaikilla tai joillakin sylintereillä laihana.

- 30 Kuvassa 4 on esitetty järjestelmä, jossa toiminnalliset yksiköt on järjestetty myös kahteen osaan eri sylintereille 7 ja 8 sekä 9 ja 10, joissa molemmissa linjoissa on täydellinen keksinnön mukainen järjestelmä sisältäen hapetuskatalyytin 3', partikkeliloukun 4' ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin 5'. Tällöin voidaan käyttää noin puolet pienempiä tilavuuksia katalyyteille ja loukuille, jolloin ne voidaan sijoittaa mahdollisimman lähelle moottoria. Rikastusten aikaansaaminen on huomattavasti helpompaa kahdessa sylinterissä kuin koko moottorissa ja tällä tavalla saadaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti regeneroitua nitraateista, sulfaateista tai partikkeleista. Yhden tai kahden sylinterin systeemissä voidaan rikastaa dieselmoottori sillä tavalla, että lämpötila nousee riittävän korkeaksi myös sulfaattien hajottamiseksi rikkivedyksi rikkaassa vaiheessa ja noki palaa rikastuksen loputtua happimäärän noustessa äkillisesti. Vas-

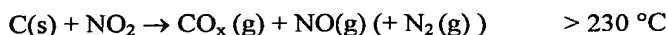
taavaa systeemiä voidaan käyttää myös laihabensiinikohteissa (GDI), jolloin partikkeliloukku voidaan jättää myös pois ja hapetuskatalyytin tilalla on 3-toimikatalyytti.

- Keksinnön mukaisella järjestelmällä voidaan typen oksideja poistaa laihoiissa olosuhteissa ja estää nykyisissä hapetuskatalyyteissä muodostuvan haitallisen NO<sub>2</sub>:n pääsy ulkoilmaan. Tavoitteena on pelkistää typen oksidit typeksi λ:n laskiessa pelkistyspiikin aikana tasolle ≤ 1. Vaikka nitraattien pelkistys ei toimisi joissain olosuhteissa, hajoavat nitraatit muodostavat ja katalyytti desorboi pääasiassa NO<sub>2</sub>:ta NO<sub>2</sub>:n sijasta, mikä on jo huomattava etu järjestelmässä. Jos seossuhde menee stökiometriseksi tai lähes stökiometriseksi NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytissä, nitraattien hajoamislämpötila laskee selvästi verrattuna normaaleihin dieselolosuhteisiin, jolloin tämän kaltainen desorptio on mahdollinen. Riippuen NO<sub>x</sub>-adsorptiomateriaaleista, lämpötila on tällöin välillä 150-400 °C.

- Koska noen polttamiseen tarvitaan korkea NO<sub>2</sub>/C-suhde ja reaktion selektiivisyys on huono, suurin osa NO<sub>2</sub>:sta tulee kuvan 1 järjestelmässä partikkeliloukun läpi ja adsorboituu NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytiin. Rikastuspiikkejä voidaan toisinaan hyödyntää lämpötilan nostamiseen, millä lisälämmöllä saavutetaan partikkelien palamislämpötila. Noen palamisen kannalta rikas seos ei ole edullinen, mutta heti sen jälkeen suodattimen pintalämpötila on edelleen korkea ja happipitoisuuden kasvaessa kaasussa nopeasti partikkelit reagoivat jopa hapen kanssa (> 500 °C) muodostaen kaasu-  
20 sumaisia yhdisteitä.

- Sijoittamalla partikkeliloukku lähimmäs moottoria voidaan hyödyntää korkeampi lämpötila ja saada NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti toimimaan mahdollisimman suurilla ajonopeuksilla (kuva 2). Partikkelierottimen ja hapetuskatalyytin järjestys voi olla myös toisinpäin. Tällä järjestelmällä voidaan myös tehdä sellaisia rikastuspiikkejä,  
25 jossa rikastetaan juuri sen verran, että suuri määrä nitraatteja hajoaa, muodostaa hapetuskatalyytissä NO<sub>2</sub>:ta ja polttaa tehokkaasti partikkeleita suurella NO<sub>2</sub>/C-suhteella. Mikäli partikkelierotin on NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytin jälkeen, NO<sub>2</sub>:ta saadaan menemään partikkeliloukulle antamalla seoksen olla laihana riittävän pitkän aikaa esim. maantiejajossa.

- 30 Partikkelierottimeen tai järjestelmään kertynyt noki, C(s), regeneroidaan termisellä tai katalyyttisellä reaktiolla, joissa normaalissa pakokaasussa NO<sub>2</sub> toimii pääasiassa hapettajana:



jossa happi ja  $\text{NO}_2$  ovat kaasufaasissa tai pintoihin adsorboituneena.

- Keksinnön mukaisessa järjestelmässä partikkelierotin voi olla mikä tahansa suodatin tai partikkeleita erottava järjestelmä, joka on valmistettu keraamista,  $\text{SiC}$ :sta tai metallista. Rakenteeltaan erotin voi olla kennomainen, sauvatyyppinen, vaahto, huokoinen levy, lankamainen (wire mesh), äänenvaimentajarakenne tai syklonityyppinen.
- 5 Partikkelierotin on paikka, johon partikkelit jäävät riittävän pitkäksi aikaa voidakseen hapettua hiilioksideiksi ja vedeksi. Erotuskykyä on voitu tehostaa elektrostaattisesti ja palamista lisälämmönlähteellä (polttimet, sähkölämmitys). Järjestelmässä voidaan käyttää myös noen palamista katalysoivia polttoaineen tai pakokaasun lisä-
- 10 aineita noen syttymislämpötilan alentamiseen. Partikkeliloukku voidaan pinnoittaa myös kompaktin rakenteen aikaansaamiseksi hapetus- ja/tai  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä. Partikkelierotin voidaan pinnoittaa tulopuolelta hapetuskatalyytillä ja lähtöpuolelta  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä. Vaikeutena tässä tilanteessa voi olla liian alhainen geometrinen kokonaispinta-ala katalyyttimateriaaleille.
- 15 Koska  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti on kohtuullisen hyvä hapetuskatalyytti laihaoolosuhteissa, voidaan keksinnön mukaista järjestelmää käyttää sopivassa kohteessa kahdella toiminnallisella yksiköllä, jotka ovat  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti ja partikkelierotin. Tällöin  $\text{NO}_2$ :ta muodostetaan antamalla seoksen olla aika-ajoin pidempään laihalla. Noen regenerointia tarvitaan kuitenkin suhteellisen harvoin. Kahden yksikön järjestelmässä noen regenerointi on voitu järjestää myös muilla tässä selityksessä kuva-
- 20 tuilla tavoilla.
- Sylinterikohtaisella  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä laihamoottoreiden käyttömahdollisuudet kasvavat, vaikka järjestelmä sisältääkin useampia erillisiä toiminnallisia yksiköitä ja on siten normaalia kalliimpi. Kokemuksen perusteella dieselmootoreiden rikastuksen tiedetään olevan vaikeaa ja ongelmana ovat palamishäiriöt ja runsas
- 25 partikkelien muodostus. Rikastamalla kerrallaan vain yhtä sylinteriä tarvitaan selvästi vähemmän rikastusta ja sekoituessaan yhteen muista sylintereistä tulevan pakokaasun kanssa ylimäärä hiilivetyä,  $\text{CO}$ :ta, vetyä ja partikkeleita palaa termisesti, hapetuskatalyytissä ja partikkelierotuksessa.  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin eteen sijoitettu
- 30 partikkelierotin poistaa muodostuvat partikkelit ja vain kaasumaiset pelkistimet kuten  $\text{CO}$ , vety ja hiilivedyt pääsevät  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytille pelkistyspiikin aikana. Partikkelierotin taas regeneroituu  $\text{NO}_2$ :lla seoksen siirtyessä jälleen laihalle.
- Sylinterikohtaisella  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytillä voidaan poistaa kertyneet sulfaatit huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmällä, koska yhdessä sylinterissä rikastus ei häiritse moottorin toimintaa ja ajettavuutta verrattuna tilanteeseen, jossa
- 35

rikastus tehtäisiin koko pakokaasuun. Stabiilien sulfaattien (kuten  $\text{BaSO}_4$ ) hajottaminen saattaa vaatia yli  $600^\circ\text{C}$  lämpötilan riittävän pitkissä pelkistämissä olosuhteissa. Kun rikastus tehdään yhdessä sylinterilinjassa yksinään eri aikaan muiden kanssa, desorboituva  $\text{H}_2\text{S}$  reagoi ylimäärin happea sisältävässä pakokaasussa termisesti tai katalyytin pinnalla takaisin  $\text{SO}_2$ :ksi, joka on rikkivetyä hajuttomampi. Rikastavan sylinterin pakokaasun 11 (kuva 3) lämpötilan ollessa riittävän korkea sulfaattien hajotukseen lämpötila yhdistetyssä pakokaasussa 12 on riittävän korkea, jotta rikkivety reagoi hapetuskatalyytissä  $\text{SO}_2$ :ksi. Rikastuspiikkien pituus on normaalisti hyvin lyhyt, 0,1-5 s, ja laihavaiheen pituus esim. 15-180 s. Esitettyssä menetelmässä voidaan tietenkin muuttaa tarpeen mukaan aikasuhdetta laiha/rikas.

Dieselpakokaasujen lämpötila laskee uusien moottorityyppien hyötysuhteen jatkuvasti kasvaessa. Sylinterikohtaiset katalyytit voidaan sijoittaa lähemmäs moottoria ja katalyytin halkaisija pysyy kohtuullisempana kuin tilanteessa, jossa kaikkien sylinterien pakokaasu virtaisi yhden katalyytin kautta. Jos 4-sylinterisessä autossa tarvitaan kaikkiaan 2,0 litran  $\text{NO}_x$ -adorptiokatalyytti, voidaan vaihtoehtoisesti sijoittaa kullekin sylinterille noin 0,5 litran katalyytti. Koska kuhunkin katalyyttiin tulee vain yhden sylinterin pakokaasu, voidaan katalyytin halkaisija laskea selvästi pienemmäksi kuin esim. samakokoisen starttikatalyytin, jonka kautta kaikki pakokaasu virtaa. Keksinnön mukaisessa tilanteessa katalyytin halkaisija lähestyy pakoputkien halkaisijaa, jolloin katalyytti mahtuu pieneen tilaan.

Käytettäessä kahta erillistä linjastoa esimerkiksi 4- tai 6-sylinterisessä moottorissa, voidaan niitä käyttää erikseen täydellisinä järjestelminä. Tällöin rikastuksen tekeminen nitraattien hajottamiseksi, partikkelien polttamiseksi ja sulfaattien hajottamiseksi onnistuu huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmässä. Nitraattien pelkistäminen tapahtuu jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa (jopa  $<200^\circ\text{C}$ ). Pääasia on saada aikaan pelkistävät olosuhteet. Mikäli  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet raakapäästössä ovat alhaisia, jää  $\text{NO}_2/\text{C}$ -suhde alhaiseksi, jolloin tarvitaan myös keksinnön mukaisessa järjestelmässä tehtävissä rikastuksissa syntyvää lisälämpöä suodattimeen kertyneiden partikkelien polttamiseen. Sulfaattien poistaminen on normaaleissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyteissä lämpötilavaatimuksen suhteen kriittisin ja sitä varten lämpötila on nostettava vähintään yli  $300^\circ\text{C}$ :n, normaalisti yli  $600^\circ\text{C}$ :n. Jako kahteen linjastoon voi olla kriittinen tekijä, jota ilman dieselmoottorissa keksinnön mukaista järjestelmää ei voida ajettavuuden ja käynnin tasaisuusvaatimuksen takia käyttää.

On mahdollista asentaa keksinnön mukaiset järjestelmät erikokoisina niin, että yhden sylinterin pakokaasut menevät yhteen järjestelmään ja muiden sylinterien toiseen isompaan järjestelmään. Tällöin toinen järjestelmä voi olla hyvin pieni. Kek-

sinnön mukaiset toiminnalliset yksiköt voidaan kytkeä yhteen, rinnakkain myös usealla esitettyjen vaihtoehtojen kombinaatiolla.

- Kehitetyissä, laihalla käyvissä suoraruiskutusbensiniinimoottoreissa on ollut vaikeutena partikkelipäästöjen lisääntyminen. Partikkeleita voi syntyä palotilassa sekä laihalla että rikastuksissa normaalia bensiniinimoottoripäästöä enemmän. Keksinnön mukaista järjestelmää ja menetelmää voidaan käyttää myös niissä kohteissa ja korkeampien lämpötilojen takia partikkelien ja sulfaattien poistaminen järjestelmästä tapahtuu nopeasti, usein normaalissa ajossa. Yksinkertainen partikkelierotin estäisi hetkellisesti syntyvien partikkelien pääsyn ulkoilmaan.
- 10 Koska dieselmoottorilla on vaikeampi tehdä rikastuksia ( $\lambda < 1$ ) kuin bensiniinimoottorilla, voidaan dieselmoottorin seossuhde säätää lähelle stökiometrisiä olosuhteita, joissa moottoria voidaan käyttää normaalisti lyhyen aikaa.  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin kertyneet nitraatit saadaan regeneroitua injektoimalla samaan aikaan lisäpolttoainetta pakokaasuun (pakoputkistoon tai jälki-injektio sylintereihin). Tällä tavoin
- 15  $\text{NO}_x$ -ien päästöt moottorissa pysyvät matalampina kuin moottoririkastuksissa ( $\lambda \leq 1$ ). Palamisessa syntyvien  $\text{NO}_x$ -ien raakaemissiot nousevat laihaan verrattuna siirryttäessä stökiometriseen ja rikkaaseen seokseen. Raakaemissioiden noustessa rikastuksissa  $\text{NO}_x$ -konversiovaatimus myös kasvaa. Käyttämällä dieselmoottoria hetkellisesti lähellä stökiometristä, mutta pysymällä selvästi laihalla, voidaan typen
- 20 oksidien ja partikkelien raakaemissiot pitää kohtuullisina. Sillä hetkellä rikastus pelkistäviin olosuhteisiin tehdään polttoaineinjektiolla. Pelkistystehon kannalta voi olla tarpeen tehdä kestoltaan pidempi rikastuspiikki tätä menetelmää käytettäessä, koska  $\lambda$  on nyt lähempänä 1:tä kuin aiemmin kuvatussa menetelmässä. Pelkistysteho riippuu rikastusvaiheen kestosta, etäisyydestä stökiometriseen seokseen ja pelkistämien koostumuksesta.
- 25 Lisäinjektio polttoaineella voidaan ajastaa myös hieman eri aikaan kuin moottoririkastus hieman laihalle. Lisäinjektio voi olla rikastuksen tehostamiseksi hieman ennen tai jälkeen moottoririkastuksen. Saattaa olla edullista tehdä lisäinjektio ennen moottoririkastusta esimerkiksi siitä syystä, että vielä selvästi laihaassa seoksessa
- 30 polttoaine krakkautuu reaktiivisiksi yhdisteiksi alemmassa lämpötilassa kuin syötettäessä lähellä stökiometristä olevaan seokseen. Tämä voidaan optimoida mm. lämpötilan ja pelkistystehon suhteen. Lisäinjektio voidaan tehdä myös syöttämällä polttoainetta järjestelmään juuri ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä. S-regenerointi onnistuu myös käyttämällä tätä menetelmää tai tehdään kestoltaan pidempi ja rikkaampi
- 35 rikastus. Termodynaamisten laskelmien mukaan ilman lisäinjektiota lähellä stökiometristä seosta laihalla nitraattien hajoamislämpötila on selvästi alentunut, jolloin

normaaleissa ajo-olosuhteissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytistä desorboituu  $\text{NO}$ :ta, joka on ympäristön kannalta parempi päästö kuin normaaleista Pt-hapetuskatalyyteistä syntyvä  $\text{NO}_2$ . Rikastusta jatkuvasti tai hetkellisesti ei dieselmoottorilla voida tehdä polttoaineinjektiolla järkevästi, koska happea on normaalissa käyntitilanteessa 5-16 % pakokaasussa. Silloin tarvittava polttoainemäärä olisi niin suuri, että se kuluttaisi kaiken tämän hapen ennen kuin typen oksidit alkaisivat kunnolla pelkistyä. Näin suuri hiilivety määrä ei enää kunnolla pala katalyyteissä ja injektio aiheuttaa liian suuren polttoaineen kulutuksen kasvun sekä päästöriskin.

- 10 Järjestelmää kehitettäessä syntyi myös  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyteille S-regenerointimenetelmä, jossa tavanomaisen pitkän pelkistykäsittelyn sijaan S-regenerointi tehtiin heterogeenisissä laiha-rikas-olosuhteissa, jotka vastasivat normaalia järjestelmän ajonaikaista laiha-rikas-ajastusta ja olosuhteita lukuunottamatta lämpötilaa, jonka tuli nostaa ko. katalyytin sulfaattien hajottamisen vaatimalle tasolle. Ominaista on rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. S-regenerointi tulisi tehdä tilanteissa, joissa lämpötila on muutenkin ajotilanteesta johtuen korkea, esim. moottoritieajossa. Lisälämpöä saadaan aikaan siirtämällä laihavaiheen seosta lähemmäs stökiometriä.

Keksintöä kuvataan vielä seuraavassa esimerkkien avulla, jotka liittyvät suoritettuihin laboratoriokokeisiin.

- 20 Keksinnön mukaisissa järjestelmissä ja vertailujärjestelmissä käytettiin seuraavassa lähemmin kuvattua hapetuskatalyyttiä,  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä ja partikkelierotinta eli partikkeliloukkuja.

- 25 Hapetuskatalyyttinä käytettiin dieselolosuhteisiin kehitettyä hapetuskatalyyttiä, jossa tukiaineen ominaispinta-ala oli yli  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  tuoreena ja tukiaineen määrä  $50 \mu\text{m}$ :n ohuen metallifolion pinnalla oli noin  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aukkotiheys oli  $400 \text{ reikää}/\text{in}^2$ . Tukiaine sisälsi noin 1,4 % Pt:aa, jolloin katalyytti antoi yhtä aikaa korkean aktiivisuuden  $\text{CO}/\text{HC}$ :n hapetukseen ja noen hapettamiseen tarvittavan  $\text{NO}_2$ :n muodostukseen  $\text{NO}$ :sta dieselolosuhteissa. Pieni määrä typen oksideja pelkistyi myös dieselolosuhteissa lämpötilavälillä  $150\text{--}280^\circ\text{C}$  tässä Pt-katalyytissä.

- 30 Alumiinioksidipohjaisen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin tukiaine sisälsi 10 % Ba, 9 % La, 17 % Ce, 3 % Zr 1,8 % K, 1,2 % Mg ja 2,4 % Pt. Aukkotiheys oli  $500 \text{ reikää}/\text{in}^2$  ja metallifolion paksuus  $50 \mu\text{m}$ .

Kokeissa käytetty keraaminen kennomainen partikkeliloukku sisälsi noin  $110 \text{ reikää}/\text{in}^2$ . Kennossa rei'issä oli aina toinen pää suljettu, jolloin kaasu joutui menemään

huokaisen pakokaasun läpäisevän seinämän läpi. Reikien koko oli kuitenkin niin pieni, että partikkelit jäävät yli 80 %:n erotusasteella suodattimen tulopuolelle. Partikkelien määrän kasvaessa painehäviö kasvaa, jolloin suodattimeen kertynyt noki tulee poistaa polttamalla.

- 5 Järjestelmien toimintaa simuloitiin laboratorio-olosuhteissa, jotka simuloivat keskimäärin laihalla käyvien dieselpolttoainetta käyttävien moottorien pakokaasuja, joissa tehdään harkitusti lyhyitä rikastuksia adsorboituneen  $\text{NO}_x$ :n pelkistämiseksi. Vaikka partikkeleita ei syötetty sisäänmenoon eikä erotuskykyä mitattu, simulaation tarkoitus oli tutkia, miten normaaleissa henkilöautoissa käytetty partikkelierotin vaikuttaa virtauksiin ja rikastuspiikkien läpimenemiseen. Simulaatio on vertailukelpoinen moottorilla tehtäviin myös siitä syystä, että partikkelien reaktio  $\text{NO}_2$ :n kanssa ei juuri kuluta  $\text{NO}_2$ :ta eikä vaikuta  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin tulevaan pitoisuuteen.

- 15 Koska kestävyys todellisissa olosuhteissa on ongelma, näytteiden aktiivisuus mitattiin sen jälkeen, kun ne oli ensin hydrotermisesti ikäytetty (10 % vettä ilmassa, vaihtuma noin  $4000 \text{ h}^{-1}$  näytteessä)  $700^\circ\text{C}$ :ssa 20 tunnin ajan. Tällä saatiin tulos, joka vastaa toimintaa vaativissa todellisissa pakokaasuissa. Laboratorioputkireaktorin sisäänmenon koostumusta säädeltiin tietokoneohjatuilla massavirtaussäätimillä ja koostumus analysoitiin jatkuvatoimisilla  $\text{NO}_x$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{HC}$ - ja  $\text{O}_2$ -analysaattoreilla. Olosuhteet laboratoriolaitteistolla olivat taulukon 1 mukaiset.

- 20 **Taulukko 1** Laboratoriosimulaatiossa käytettyjä kaasukoostumuksia sisäänmenossa

<i>Yhdiste</i>	<i>Laiha 1</i>	<i>Rikas 1</i>	<i>Laiha 2</i>	<i>Rikas 2</i>
$\text{NO}$ , ppm	500	1500	500	500
$\text{C}_3\text{H}_6$ , ppm	500	1000	1000	3330
$\text{CO}$ , %	0,05	6	0,1	1,0
$\text{H}_2$ , %	0,04	2	0,3	0,8
$\text{O}_2$ , %	7	0,8	1,8	1,8
$\text{H}_2\text{O}$ , %	10	10	10	10
$\text{CO}_2$ , %	10	10	10	10
$\text{SO}_2$ , ppm	0/25	0/25	0	0
$\text{N}_2$	loput	loput	loput	loput
$\lambda$	1,45	0.84	1,08	0,99
Aika, s	60	5	5	5

Pakokaasut simuloivat seuraavia olosuhteita dieselpakokaasussa:

*Laiha 1:* normaali dieselpakokaasu laihalla

*Rikas 1:* rikastus dieselmoottorilla hetkellisesti selvästi rikkaalle ( $\lambda < 1$ )

5 *Laiha 2:* seossuhde siirretty lähelle stökiometristä dieselmoottorilla pysyen kuitenkin selvästi laihalla

*Rikas 2:* siirretty seossuhde pakokaasussa hieman rikkaalle Laiha 2 -olosuhteista jälki-injektoimalla polttoainetta pakokaasuun

Keskimääräiset aktiivisuudet mitattiin 5 syklin aikana välillä 150-600 °C 50 °C:n välein.

## 10 Esimerkki 1

Laboratoriossa tehtiin vakiolämpötiloissa syklisiä aktiivisuustestejä, joissa taulukon 1 laiha 1 -seosta johdettiin 60 s:n ja rikas 1 -seosta 5 s:n ajan reaktoriin. Tulokset on esitetty kuvissa 5 ja 6, joissa toiminnalliset yksiköt on merkitty seuraavasti: Oxicat = hapetuskatalyytti (pituus 30 mm, vaihtuma 75 000 h<sup>-1</sup>, PF = partikkelierotin (pituus 15 75 mm, vaihtuma 30 000 h<sup>-1</sup>) ja NSR = NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (pituus 47 mm, vaihtuma 48 000 h<sup>-1</sup>). Näytteiden pituudet ja vaihtumat oli valittu vastaamaan suhteellisesti normaaleja olosuhteita, joita on dieselauton pakokaasussa ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyteissä, jolloin adsorptiokapasiteetit, hapetuskyvyt ja virtausdynamiikka vastaavat todellisia pakokaasuolosuhteita.

20 Ensimmäisessä testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 5, käytettiin hapetuskatalyyttiä (vertailu), NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiä (vertailu) ja järjestelmää, jossa partikkelierotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on sijoitettu sarjaan. Tulokset osoittavat, että Pt-hapetuskatalyytti yksinään ei toimi vaan tarvitaan NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti korkeamman NO<sub>x</sub>-konversion saavuttamiseksi tämän tyyppisessä syklissä. Partikkeli-  
25 erottimen sijoittaminen eteen ei estä NO<sub>x</sub>-adsorptiota ja rikastuspiikkien pääsyä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytille. 40 % NO<sub>x</sub>-konversio saavutetaan jo 200 °C:ssa. Maksimikonversiot olivat simulaatiossa yli 80 %.

Toisessa testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 6, käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti, partikkelierotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on tässä järjestyksessä sijoitettu sarjaan. Kokeen mukaan järjestelmä toimii hyvin ja yllättäen saadaan aikaan paraneva korkean lämpötilan toiminta verrattuna systeemiin ilman Pt-hapetuskatalyyttiä. Tulos osoittaa, että hapetuskatalyytin sijoittaminen virtaussuunnassa ensimmäiseksi ei estä NO<sub>x</sub>:n adsorptiota ja pelkis-



tymistä. Hapetuskatalyytti oli valittu tarkoituksella suhteellisen pieneksi verrattuna PF:een ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin, jotta se ei estäisi käytetyllä rikastusajalla pelkistimien pääsyä eteenpäin adsorboimalla.

- Kuvien 5 ja 6 järjestelmien  $\text{NO}_x$ -konversiotaso heikkeni, kun 25 ppm  $\text{SO}_2$ :ta oli läsnä jatkuvasti pitkän aikaa. Järjestelmät saatiin regeneroitua täydellisesti käyttöolosuhteissa yli 600 °C:ssa. Kuvien 5 ja 6 tulokset ovat mittauksista yhteen kertaan regeneroidulla järjestelmällä, mikä osoittaa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttien ja kokonaisjärjestelmän sulfaatin kestävyys ja S-regeneroinnin toimivuuden. S-regenerointi tehtiin samoilla kaasuseoksilla ajastuksella 60 s laiha 1 -seos ja 5 s rikas 1 -seos. Regenerointi tehtiin siis pakokaasuolosuhteissa, jolla tavalla esitettyä järjestelmää muuttenkin käytetään, jolloin parhaat  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytit toimivat vielä yli 30 %:n konversiolla. Yleensä S-regenerointi tehdään käyttämällä pitkää pelkistävää vaihetta, jolloin on vaarana korkea  $\text{H}_2\text{S}$ -pitoisuus poistokaasussa. Regenerointikoe osoitti menetelmän toimivuuden. Käyttämällä S-regeneroinnissa heterogeenisiä olosuhteita yksinomaan pelkistävä käsittely vähentää rikkivetypäästöjä. Heterogeenisissä olosuhteissa S-regeneroinnissa on ominaista rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. Mikäli käytettävä  $\text{NO}$ -adsorptiokatalyytti vaatii korkean S-regenerointilämpötilan, lämpötilan nostaminen on ehkä parasta tehdä muuttamalla laihavaiheen seos lähemmäs stökiometristä, tasolle, joka riittää sulfaattien hajottamiseen.

## 20 Esimerkki 2

- Tässä esimerkissä on simuloitu kuvan 3 tilannetta, jossa on neljä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä, oma kullekin sylinterille. Oletettiin, että vaihtuma on kussakin näistä katalyyteissä sama  $48\,000^{-1}$  kuin tilanteessa, jossa oli vain yksi katalyytti koko pakokaasussa. Analysoitiin yksittäisen NSR-katalyytin ulostulon  $\text{CO}$ -,  $\text{HC}$ -,  $\text{NO}_x$ - ja  $\text{O}_2$ -pitoisuudet kohdassa 11 200, 250 ja 300 °C:n lämpötilassa. Simuloitiin tilannetta, jossa sylinterit laitetaan synkroniin minuutin ajaksi sillä tavalla, että 5 s:n rikastusvaihe ( $\lambda = 0,865$ ) kiertää eri sylintereillä tasaisesti muiden sylintereiden ollessa samaan aikaan laihalla ( $\lambda = 1,447$ ). Tällöin saatiin kuvan 7 mukaisen pakokaasun koostumus ( $\lambda = 1,30$ ) kohdassa 12 ennen hapetuskatalyyttiä. Tätä kaasuseosta käytettiin sisäänmenona simulaatiossa, jossa tutkittiin, miten hapetuskatalyytti toimii yhdistetyssä pakokaasussa vaihtumalla  $75\,000\text{ h}^{-1}$ .  $\text{HC}$  ja  $\text{CO}$  syttyivät noin 225 °C:ssa ja  $\text{HC}$ -pitoisuudet olivat alle 100 ppm ja  $\text{CO}$ -pitoisuudet alle 500 ppm simuloidussa seoksessa 250 °C:ssa. Tulokset on esitetty kuvassa 8. Simulaatio osoitti, miten kaasumaiset  $\text{CO}$ - ja  $\text{HC}$ -päästöt voidaan pitää keksinnön mukaisessa järjestelmässä alhaisina, kun sylinterit ovat rikastusvaiheessa synkronisesti eri aikaan. Tuloksen perusteella voidaan päätellä saavutettavan vastaavaa etua myös par-

tikkelipäästöjen vähentämisessä. Samalla  $\text{NO}_x$ -konversiot olisivat kuvan 6 mukaiset tai jopa hieman paremmat, koska simuloitulla kaasuseoksella  $\text{NO}_x$ -konversiot olivat 10-20 % vielä Pt-hapetuskatalyytissä 200-300 °C:ssa. Tämä  $\text{NO}_x$ -konversio voidaan laskea  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin konversiotason lisäksi.

### 5 Esimerkki 3

Rikastusta dieselmoottorilla lähelle stökiometristä koostumusta ja samanaikaista rikastusta polttoaineinjektiolla simuloitiin laboratorioreaktorilla taulukon 1 mukaisilla seoksilla. Käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti (Oxicat, 30 mm), partikkelierotin (PF, 75 mm) ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (NSR, 47 mm) on tässä järjestyksessä sijoitettu sarjaan. Ensimmäisessä simulaatiossa seosta vaihdeltiin laiha 1:n ja laiha 2:n välillä ajastuksella 60 s / 5 s. Toisessa simulaatiossa vaihdeltiin laiha 1- ja rikas 2 -seosta ajastuksella 60 s / 5 s sekä kolmannessa pidennettiin rikas 2 -vaiheen kesto 10 s:iin. Rikastus polttoaineinjektiolla simuloitiin seoksissa niin, että hiilivetyä oli suhteessa CO:hon ja vetyyn selvästi enemmän kuin moottoririkastustapauksessa (rikas 1). Tulokset on esitetty kuvassa 9.

Tämä simulaatio osoitti, että lisäinjektiolla (laiha 1 / rikas 2) saatiin aikaan selvä parannus verrattuna tilanteeseen ilman lisäinjektiota (laiha 1 / laiha 2).  $\text{NO}_x$ -konversio parani 250-300 °C:ssa noin 20 %:sta lähes 50 %:iin, vaikka pelkistyspiikin kesto oli 5 s ja seos vain hieman rikas ( $\lambda = 0,99$ ).  $\text{NO}_x$ -konversio oli yli 40 % välillä 220-410 °C. Simulaatiossa käytetyt olosuhteet ovat moottorin käynnin ja polttoaineen liiskäkulutuksen kannalta kohtuulliset. Tulos osoittaa myös eron jatkuvaan  $\text{NO}_x$ -pelkistykseen hiilivedyillä, sillä Pt-katalyyteillä toimintaikkuna on kapea välillä 200-300 °C. Toimintaso oli selvästi alhaisempi korkeissa lämpötiloissa kuin suurempaa rikastusta (rikas 1 -seos,  $\lambda = 0,86$ ) käytettäessä, mutta toteustapana annettu esimerkki antaa uuden mahdollisuuden, joka on teknisesti helpompi toteuttaa moottorilla kuin esimerkki 1. Pidentämällä rikastusaikaa HC-injektiolla (rikas 2 -seos) voitiin toimintaa selvästi parantaa. Optimoimalla olosuhteita (rikastuksen kesto aika ja  $\lambda$ -arvo) on todennäköisesti mahdollista vielä selvästi nostaa toimintatasoa.

### Patenttivaatimukset

1. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelierotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5', 5''), jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelierotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5').
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5), partikkelierotin (4) ja hapetuskatalyytti (3).
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyksessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4).
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan (2), johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.
6. Patenttivaatimuksen 1, 3 tai 4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että moottorin jokaisen sylinterin (7, 8, 9, 10) pakokaasun poistokanavaan on asennettu NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan (12), johon hapetuskatalyytti (3) ja partikkelierotin (4) on asennettu.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukin sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä (3', 4', 5').
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että hapetuskatalyytti (3, 3') sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai palladiumia.
9. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että järjestelmä sisältää NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta.

5 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, **tunnettu** siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (5, 5', 5'') sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca.

10 13. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukaisen järjestelmän läpi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta, jolloin laiha-rikasvaiheiden keston suhde  
15 on yli 3, edullisesti yli 10.

15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin kestoiltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

20 16. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

25 17. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimootoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, **tunnettu** siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan säätämällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin  $\lambda$ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2  
30 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moottoriin tai pakoputkistoon ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä injektoidaan polttoainetta, jolloin

seossuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1, tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

**(57) Tiivistelmä**

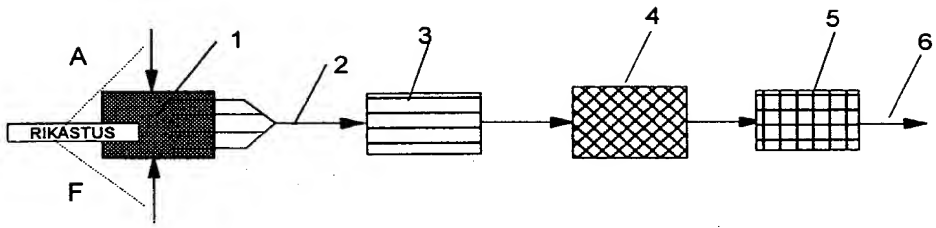
Keksintö koskee erityisesti järjestelmää keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3), partikkelierotin (4) ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5), ja jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita. Keksintö koskee myös menetelmiä pakokaasujen puhdistamiseksi.

L5

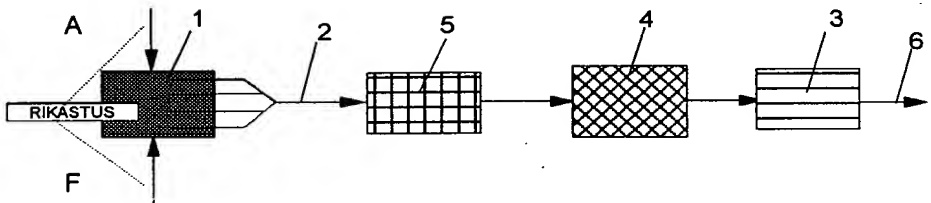
**(57) Sammandrag**

Uppfinningen avser speciellt ett system för rening av avgaser från diesel- eller bensinmotorer, vilka avgaser i genomsnitt innehåller ett överskott av syre, vilket system innehåller tre funktionella enheter, vilka utgöres av en oxidationskatalysator (3), en partikelavskiljare (4) och en NO<sub>x</sub>-adsorptionskatalysator (5) och med vars hjälp man minskar i avgasen ingående kolväten, kolmonoxid, kväveoxider och partiklar. Uppfinningen avser även förfaranden för rening av avgaser.

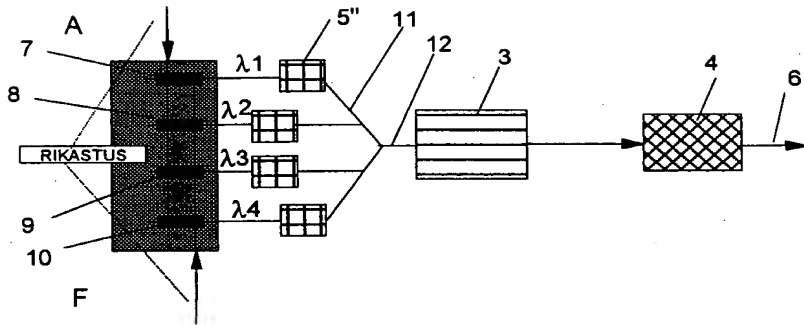
**Kuva 1**



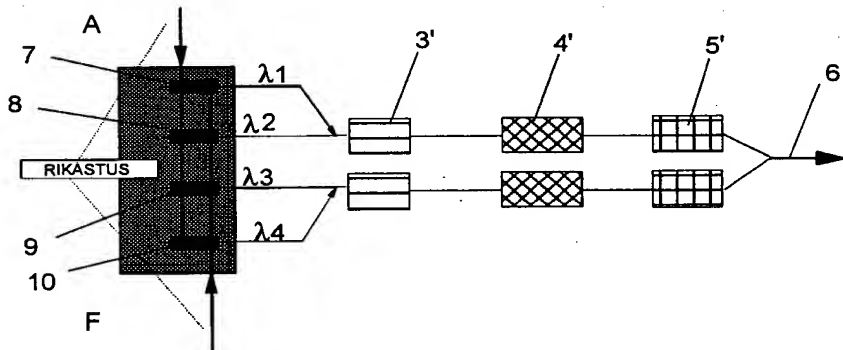
Kuva 1



Kuva 2

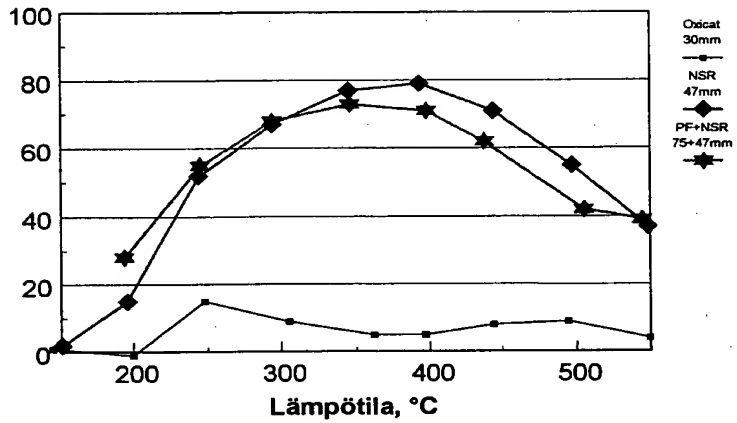


Kuva 3

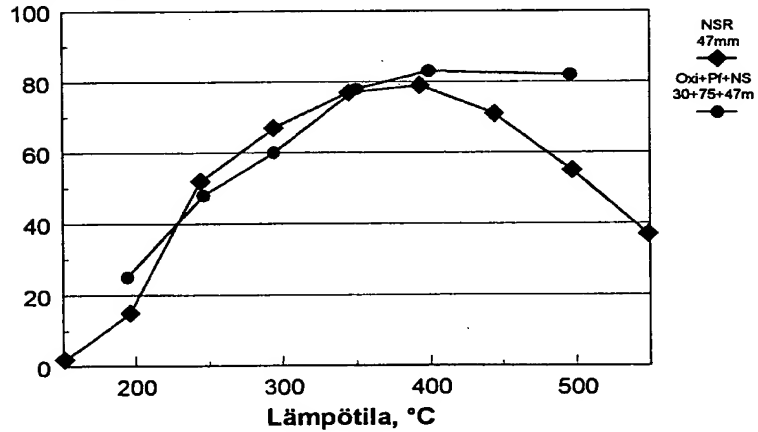


Kuva 4

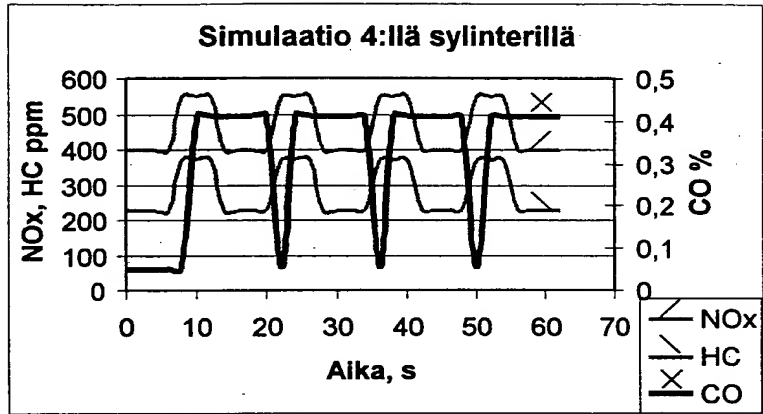


NO<sub>x</sub>:n keskimääräinen konversio, %

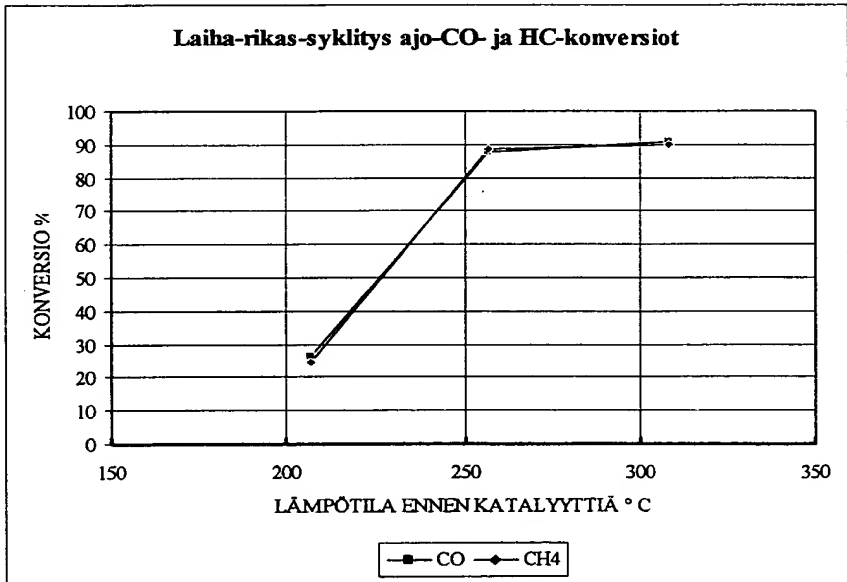
Kuva 5

NO<sub>x</sub>:n keskimääräinen konversio, %

Kuva 6

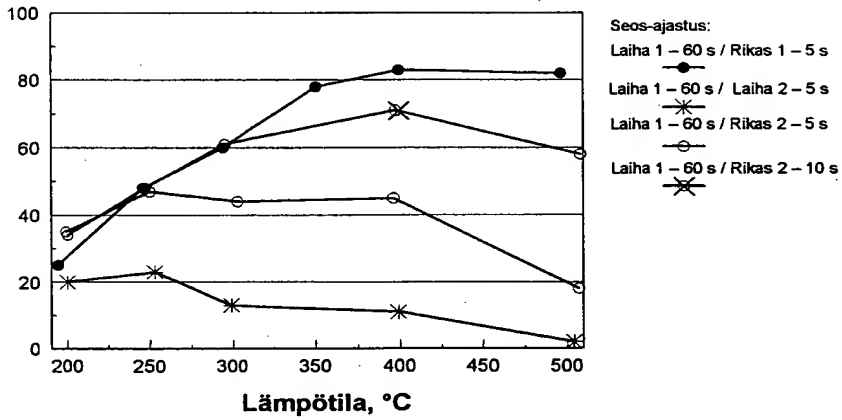


Kuva 7



Kuva 8

NO<sub>x</sub>:n k skimääräinen konversio, %



Kuva 9